

S3 1 PN=DE 2949531

3/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002530143

WPI Acc No: 1980-48170C/198028

Homogeneous high temp. stable polymer alloys - by mixing protolysed anhydride gp.-contg. polymer in solvent with polymer forming hydrogen bridges and removing solvent

Patent Assignee: NED ORG TOEGEPASTNA (NEDE ); NEDERLANDSE ORG VOO (NEVO-N)

; NEDERLANDSE TOEGEPA (NETO-N)

Number of Countries: 024 Number of Patents: 028

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 880674	A	19800618			198028	B
NL 7812529	A	19800624			198028	
NL 7908799	A	19800624			198028	
PT 70579	A	19800619			198028	
DE 2949531	A	19800710			198029	
GB 2038847	A	19800730			198031	
SE 7910126	A	19800721			198032	
DK 7905532	A	19800721			198033	
NO 7904250	A	19800721			198033	
JP 55094958	A	19800718			198035	
FI 7904035	A	19800829			198040	
FR 2444690	A	19800822			198041	
BR 7908469	A	19800916			198043	
ZA 7906712	A	19801006			198051	
DD 148228	A	19810513			198132	
AT 7907803	A	19820515			198223	
US 4332917	A	19820601			198224	
US 4338417	A	19820706			198229	
HU 23644	T	19820928			198241	
GB 2038847	B	19830309			198310	
IL 58949	A	19830331			198318	
RO 80001	A	19820930			198321	
CS 7908863	A	19830624			198347	
CA 1159187	A	19831220			198404	
SU 1128840	A	19841206			198526	
CH 656624	A	19860715			198634	
JP 89038822	B	19890816			198936	
IT 1193874	B	19880831			199105	

Priority Applications (No Type Date): NL 798799 A 19791205; NL 7812529 A 19781222

Abstract (Basic): BE 880674 A

Homogeneous, high temp, -stable polymer alloys are made by first dissolving  $\geq 1$  high mol. polymer components contg. anhydride gps., and with a mol. wt. of  $\geq 104$ , in an organic solvent. A second polymeric component contg. gps. which can interact with H atoms to form hydrogen bridges, and which also has a mol. wt. of  $\geq 104$ , is then added to the solvent soln. Before or after addn. of the second polymer component, but after dissolution of the first polymer component, the first polymer is protolysed by the addn. of protolysing agent such as water. The solvent is then removed, to recover the polymer compsn.

The resulting polymers have hydrophilic properties but (in contrast to known hydrophilic polymers such as cellulose, starch and proteins) can be processed as thermoplastics. They can be made in the form of granules, fibres, films, foams, etc.

Title Terms: HOMOGENEOUS; HIGH; TEMPERATURE; STABILISED; POLYMER; ALLOY; MIX; ANHYDRIDE; GROUP; CONTAIN; POLYMER; SOLVENT; POLYMER; FORMING; HYDROGEN; BRIDGE; REMOVE; SOLVENT

Derwent Class: A18

International Patent Class (Additional): A01N-025/10; A61K-047/00; C08F-006/10; C08F-120/08; C08G-081/00; C08J-003/02; C08L-001/10; C08L-025/04; C08L-031/04; C08L-033/02; C08L-033/06; C08L-035/06; C08L-067/00; C08L-073/02; C08L-101/02; D01F-006/52

File Segment: CPI

?logoff

19feb03 14:51:53 User018611 Session D1211.2

Sub account: WEYE-1-19694

\$22.85 Estimated total session cost 0.533 DialUnits

(51) Int. Cl. 3 = Int. Cl. 2

Int. Cl. 2:

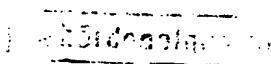
(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**C 08 J 3/02**

C 08 L 25/04

C 08 L 35/06

C 08 L 31/04



## **Offenlegungsschrift 29 49 531**

- (11)  
(20)  
(22)  
(23)

Aktenzeichen: P 29 49 531.6  
Anmeldetag: 8. 12. 79  
Offenlegungstag: 10. 7. 80

(20) Unionspriorität:  
   22. 12. 78 Niederlande 7812529 5. 12. 79 Niederlande 7908799

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung einer polymeren Mischung, aus einer derartigen Mischung hergestellte Formprodukte sowie bis zu hohen Temperaturen stabile und homogene Polymerlegierung

(71) Anmelder: Nederlandse Organisatie voor Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek ten behoeve van Nijverheid, Handel en Verkeer, Den Haag (Niederlande)

(72) Vertreter: Andrejewski, W., Dipl.-Phys. Dr.; Honke, M., Dr.-Ing.; Masch, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Pat.-Anwälte, 4300 Essen

(73) Erfinder: Heslinga, Adolf, Pijnacker; Greidanus, Pieter Jan, Leiden (Niederlande)

Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen

- 24 -

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer polymeren Mischung, dadurch gekennzeichnet, daß eine bis zu hohen Temperaturen stabile und homogene Polymerlegierung hergestellt wird, indem im wesentlichen eine Komponente (a) aus einem oder mehreren Polymeren mit hohem Molekulargewicht in einem organischen Lösungsmittel gelöst wird, dieser Lösung dann eine Komponente (b) aus einem oder mehreren Polymeren mit hohem Molekulargewicht mit Gruppen, welche die Fähigkeit besitzen, mit H-Atomen zur Bildung von H-Bindungen in Wechselwirkung zu treten, zugesetzt wird und die Komponente (a) in gelöstem Zustand vor oder nach dem Zusatz der Komponente (b) insgesamt oder teilweise unter der Wirkung von protolysierenden Wirkstoffen der Protolyse unterworfen wird, woraufhin das Lösungsmittel entfernt wird, wobei (a) und (b) jeweils einen M-Wert von wenigstens  $10^4$  haben.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als protolysierender Wirkstoff Wasser verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel durch Verdampfung bei  $100-200^\circ\text{C}$  in einem geschlossenen System entfernt wird, wobei ein gewisses Maß an Feuchtigkeit während der Verdampfung sichergestellt wird, und daß das Lösungsmittel zurückgewonnen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel bei einer Temperatur von  $130-160^\circ\text{C}$  entfernt wird, und zwar bei einem verminderten Druck von 10-500 mm Hg-Säule.

**Andrzejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen**

2

- 35 -

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (a) ein oder mehrere Copolymeren mit hohem Molekulargewicht eines Alken-ungesättigten Monomers und Maleinsäureanhydrid verwendet wird bzw. werden und als Komponente (b) Polymere mit Estergruppen.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (a) Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer und als Komponente (b) Polyvinylazetat verwendet werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (a) Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer und als Komponente (b) Zelluloseester verwendet werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (a) Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer und als Komponente (b) Polyacrylat verwendet werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (a) Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer und als Komponente (b) Polymethacrylat verwendet werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß während der Herstellung eine zusätzliche Komponente und/oder ein zusätzliches Material zugesetzt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche Komponente aus einer aktiven Substanz wie beispielsweise einem Insektizid, einem Fungizid, einem Herbizid und dgl. besteht.

**Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen**

3

- 36 -

12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche Komponente aus einer reaktiven Komponente zur Modifizierung der Polymerlegierung während der Herstellung besteht.

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die zusätzliche Komponente aus einem Schaumbildner oder Treibmittel besteht.

14. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff aus einem Füller wie beispielsweise Ruß, Kreide, Fasern und dgl. besteht.

15. Formprodukt wie beispielsweise Granulat, Fasern, Folien, Schaum und dgl., dadurch gekennzeichnet, daß es aus der nach einem der Ansprüche 1 bis 14 hergestellten Polymerlegierung mit oder ohne Modifizierung während oder nach seiner Herstellung hergestellt ist.

16. Bis zu hohen Temperaturen stabile und homogene Polymerlegierung, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Komponente (a) aus einem oder mehreren Polymeren mit hohem Molekulargewicht mit Anhydridgruppen und einer Komponente (b) aus einem oder mehreren Polymeren mit hohem Molekulargewicht mit Gruppen, welche die Fähigkeit haben, mit H-Atomen in Wechselwirkung zu treten, hergestellt ist, wobei die beiden Komponenten (a) und (b) durch Total- oder Teilprotolyse der Komponente (a) durch H-Bindungen miteinander vernetzt sind.

2949531

**Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen**

4

- 37 -

17. Polymerlegierung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) ein oder mehrere Copolymeren mit hohem Molekulargewicht eines Alken-ungesättigten Monomers sowie Maleinsäureanhydrid und als Komponente (b) Polymere mit Estergruppen enthält.

18. Polymerlegierung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer und als Komponente (b) Polyvinylazetat enthält.

19. Polymerlegierung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer und als Komponente (b) Zelluloseester enthält.

20. Polymerlegierung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer und als Komponente (b) Polyacrylat enthält.

21. Polymerlegierung nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (a) Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer und als Komponente (b) Polymethacrylat enthält.

22. Polymerlegierung nach Anspruch 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine zusätzliche Komponente und/oder einen Zusatzstoff enthält.

23. Polymerlegierung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzliche Komponente eine aktive Substanz wie beispielsweise ein Insektizid, Fungizid, Herbizid und dgl. enthält.

2949531

2949531

**Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen**

5

- 36 -

24. Polymerlegierung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzliche Komponente eine reaktive Komponente zur Modifizierung der Polymerlegierung während der Herstellung enthält.

25. Polymerlegierung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie als zusätzliche Komponente einen Schaumbildner oder ein Treibmittel enthält.

26. Polymerlegierung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zusatzstoff einen Füller wie beispielsweise Ruß, Kreide, Fasern und dgl. enthält.

030028/0603

**Andrejewski, Honke & Partner**

**2949531**

**Patentanwälte**

**6**

Diplom-Physiker  
**Dr. Walter Andrejewski**  
Diplom-Ingenieur  
**Dr.-Ing. Manfred Honke**  
Diplom-Physiker  
**Dr. Karl Gerhard Masch**

Anwaltsakte:

54 739/C-th

4300 Essen 1, Theaterplatz 3, Postf. 100254

6. Dezember 1979

Patentanmeldung  
Nederlandse Organisatie voor  
Toegepast-Natuurwetenschappelijk  
Onderzoek t.b.v. Nijverheid,  
Handel en Verkeer  
Juliana van Stolberglaan 148  
2595 CL 's-GRAVENHAGE, Holland

Verfahren zur Herstellung einer polymeren Mischung,  
aus einer derartigen Mischung hergestellte Form-  
produkte sowie bis zu hohen Temperaturen stabile  
und homogene Polymerlegierung.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer polymeren Mischung, aus einer derartigen Mischung hergestellte Formprodukte wie beispielsweise ein Granulat, Fasern, Folien, Schäume und dgl. und eine Polymerlegierung.

030028/0602

2949531

Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen

7  
- 2 -

Es wurde bereits vorgeschlagen, feuchtigkeitsabsorbierende und/oder übermäßig quellende Polymere von ungesättigten Carboxylverbindungen wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid in der Weise herzustellen, daß das Carboxyl-Monomer mit einem Vernetzungsmittel wie beispielsweise einer Polyäthylen-ungesättigten Verbindung polymerisiert wird, wie dies in der US-Patentschrift 2 769 053 beschrieben ist. Derartige Polymere wurden als Kunstgummis bei der Herstellung von klebrigen oder gelartigen wässrigen Mischungen verwendet.

Aus der GB-Patentschrift 1 200 106 weiß man, daß bestimmte schwach vernetzte Polymere mit einer großen Anzahl hydrophiler Einheiten vorteilhafterweise zur Absorption und Bindung von Flüssigkeiten verwendet werden können. Wie in der niederländischen Patentanmeldung 77.10816 beschrieben wird, wurden derartige Polymere wie beispielsweise schwach vernetzte, teilweise hydrolysierte Polyacrylamide als Komponenten der Füllung von Wegwerfwindeln, zur Füllung von Betten und anderer ähnlicher sanitärer Produkte infolge ihrer Fähigkeit empfohlen, beträchtlich mehr wässrige Flüssigkeit unter Druck zurückzuhalten, als dies bei Verwendung einer gleichen Menge flockiger Zellulose oder dgl. möglich wäre. Bei einigen Anwendungen derartiger übermäßig in Wasser quellender Polymere ergaben sich jedoch Schwierigkeiten das Polymer nach Sättigung mit der wässrigen Flüssigkeit zu binden. Es wäre daher wünschenswert, ein in Wasser übermäßig quellfähiges, wasserunlösliches Polymer in faseriger Form zur Verfügung zu haben, wie dies im einzelnen in der niederländischen Patentanmeldung 74.01687 beschrieben ist.

030028/0602

2949531

Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen

8

- 3 -

Außerdem erscheint es ganz allgemein erwünscht, Polymere mit einer einstellbaren Fähigkeit der Feuchtigkeitsabsorption zur Verfügung zu haben.

In den niederländischen Patentanmeldungen 78.03069, 75.07186 und 75.05169 sind außerdem in Wasser quellfähige und/oder Wasser-ab-sorbierende Stoffe beschrieben, welche durch andere Vernetzungsreaktionen wie beispielsweise zwischen Polyisocyanaten und Polyolen erhalten wurden. Außerdem wurden viele Feuchtigkeits-empfindliche oder quellfähige Plaste auf der Basis wasserlöslicher Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäure, Polyacrylamid und deren Derivate mit oder ohne Kombination mit natürlich entstehenden hydrophilen Polymeren wie beispielsweise Stärke, Zellulose und Derivate entwickelt.

Diese Stoffe sind als synthetische Hydrogele bekannt. In vielen Fällen werden sie in Form von Pulvern, Fasern, Granulaten, Folien und dgl. hergestellt. Sie werden unter anderem für medizinische und sanitäre Zwecke verwendet. In diesem Zusammenhang ist auf die Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 15, 240-289 zu verweisen.

Diese sowie viele andere wasserlösliche oder in Wasser abbaubare Verpackungsstoffe, welche zur Zeit auf dem Markt zur Verfügung stehen, haben jedoch größere Nachteile. Insbesondere verursacht die Verarbeitungsfähigkeit bei hohen Temperaturen von beispielsweise 120 bis 200°C, wie sie bei der Verarbeitung von Thermo-plasten üblich sind, oftmals große Schwierigkeiten. Dies ist insbesondere der Fall, wenn Polymere mit Nebengruppen auf erhöhte

030028/0602

**Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen**

9

- 4 -

Temperaturen gebracht werden müssen. Vernetzungsreaktionen ursachen oftmals, daß die ursprünglich vorhandenen thermoplastischen Merkmale verloren gehen, sodaß eine fortlaufende Verarbeitung bei hohen Temperaturen ebenfalls sehr schwierig oder sogar unmöglich wird.

Andererseits besitzen viele hydrophile Polymere wie beispielsweise Polyvinylalkohol, Zellulose, Stärke und deren Derivate oftmals sehr hohe Schmelz- oder Erweichungsbereiche oder auch überhaupt keine. In derartigen Fällen können die herkömmlichen Thermoplast-Verarbeitungsverfahren nicht oder nur sehr schwierig durchgeführt werden.

Zusätzlich erfolgen gewöhnlich noch Vernetzungsreaktionen, oder die Dehydrierung setzt ein, wodurch die ursprünglichen Strukturen irreversibel verändert werden.

Dementsprechend besteht ein Bedarf an synthetischen Polymeren mit hydrophilen Eigenschaften (vgl. Stärke, Proteine, Zellulose), welche entsprechend der zur Verfügung stehenden Technologie für Thermoplaste durch Extrusion, Spritzverformung, Folienextrusion, Kalandern und dgl. hergestellt und verarbeitet werden können, ohne daß während dieser Verfahren unzeitige irreversible Veränderungen oder Reaktionen erfolgen.

Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Herstellung hydrophiler synthetischer Polymere zu schaffen, durch welches die Nachteile der bisher bekannten Herstellungsverfahren effektiv ausgeglichen werden.

2949531

**Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen**

10

- 5 -

Gekennzeichnet ist das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen dadurch, daß eine bis zu hohen Temperaturen stabile und homogene Polymerlegierung hergestellt wird, indem im wesentlichen eine Komponente (a) aus einem oder mehreren Polymeren mit hohem Molekulargewicht in einem organischen Lösungsmittel gelöst wird, dieser Lösung dann eine Komponente (b) aus einem oder mehreren Polymeren mit hohem Molekulargewicht mit Gruppen, welche die Fähigkeit besitzen, mit H-Atomen zur Bildung von H-Bindungen in Wechselwirkung zu treten, zugesetzt wird und die Komponente (a) in gelöstem Zustande vor oder nach dem Zusatz der Komponente (b) insgesamt oder teilweise unter der Wirkung von protolysierenden Wirkstoffen der Protopolyse unterworfen wird, woraufhin das Lösungsmittel entfernt wird, wobei (a) und (b) jeweils einen M-Wert von wenigstens  $10^4$  haben.

Im allgemeinen besitzt die Komponente (a) stark polare Eigenschaften, ist jedoch nichtsdestoweniger in Wasser unlöslich. Unter dem Einfluß von Wasser geht sie allerdings je nach dem pH-Wert und der herrschenden Temperatur in ein wasserlösliches Polymer über, und zwar infolge der Bildung freier Carboxylgruppen oder Carboxylat-Ionen. Die Löslichkeit in Wasser ist eine Funktion des pH-Wertes.

Für die Zwecke der Erfindung müssen die Komponenten (a) und (b) ein Molekulargewicht haben, welches wenigstens bis zu  $10^4$  beträgt.

Ein sehr wichtiger Aspekt der Erfindung bei der Herstellung dieser homogenen Polymerlegierung besteht darin, daß ganz allgemein Substanzen mit hohem Molekulargewicht, welche durch verschiedene

030028/0602

2949531

Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen

AA

- 6 -

chemische Strukturen gebildet sind, nicht oder kaum in allen Proportionen homogen mischbar sind (siehe u.a. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 20, 694-697). Im allgemeinen ist die Herstellung homogener Polymerlegierungen unmöglich oder sehr schwierig.

Überraschenderweise wurde nun festgestellt, daß das Copolymer von Styrol und Maleinsäureanhydrid SMA (a) und Polyvinylazetat (PVAc) oder Zellulosetriazetat (CTA) oder Zelluloseazetbutyrat (CAB) oder Polyäthylacrylat (PEtA) oder Polymethylmethacrylat (PMMA) (b) unterhalb bestimmter Temperaturen in allen Proportionen mischbar sind. Dies wird durch schwache Wechselwirkung zwischen den polymeren Spezies (a) und (b) verursacht. Bei einer spezifischen Temperatur erfolgt allerdings Entmischung oder Phasentrennung. Diese Temperatur wird die kritische Temperatur  $T_c$  genannt. Dieser  $T_c$ -Wert ist eine Funktion der Molekulargewichte der Komponenten und des gegenseitigen Gewichtsverhältnisses.

Des weiteren wurde festgestellt, daß die Mischbarkeit bei hohen Temperaturen ( $100-200^\circ\text{C}$ ) durch Erhöhen der physikalischen Wechselwirkung (Assoziation) der polymeren Komponenten eingestellt werden kann.

Diese erhöhte Wechselwirkung kann durch teilweise Hydrolyse (im allgemeinen Protolyse) des Komponenten (a) vor oder nach dem Zusatz von (b) hervorgerufen werden. Die Protolyse führt längs der Komponente (a) Carboxylgruppen ein, welche für die Assoziation zwischen (a) und (b) H-Bindungen liefern.

030028/0602

2949531

Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen

12

- ? -

Besonders wichtig ist, daß die Herstellung oder Protolyse von (a) durchgeführt wird, nachdem (a) in einem organischen Lösungsmittel gelöst wurde, um eine homogene Reaktion zu erreichen.

Von den Polymeren, welche als Komponente (b) in die erfindungsgemäße Polymerlegierung eintreten, werden Polymere mit Esternebengruppen bevorzugt, wie beispielsweise Vinylester, Zelluloseester, Acrylester oder Methycrylester.

Ein instruktives Beispiel erfindungsgemäßer Polymerlegierungen ist die Legierung, welche aus einem Copolymer von Styrol und Maleinsäureanhydrid (a) sowie Polyvinylazetat (b) besteht. Bei dieser Legierung zeigen sich die Haupteffekte der Erfindung, d.h. "Lösungsmittel-Legieren" (solvent alloying). Der allgemeine Charakter der homogenen Legierungsbildung ist deutlich in Fig.2 und 3 zu den Beispielen II und XIV dargestellt.

Die Art und Weise der Verdampfung des Lösungsmittels oder der Trocknung der Polymerlegierung bildet einen wichtigen Teil der Erfindung. Insbesondere sollte sie derart ausgeführt werden, daß die erwähnte erhöhte Wechselwirkung eingehalten wird. Die Herstellung geht im einzelnen in folgenden Schritten vor sich:

Eine Mischung aus beiden Polymeren (SMA und PVAc) wird ausgehend von einer Lösung in beispielsweise Butanon (Methyl-Äthyl-Keton) hergestellt. Vorher wird das Copolymer separat durch eine sogenannte Polymerisationslösung eines Alken wie beispielsweise Styrol und Maleinsäureanhydrid hergestellt oder als fertiges Polymer gelöst. Im Anschluß an die abgeschlossene Polymerisation bis zu einem gegebenen Molekulargewicht wird partielle Protolyse

030028/0602

A3

- 8 -

durch Zusatz von beispielsweise etwas Wasser oder Alkohol zur polymeren Lösung durchgeführt. Erwärmung sowie Zusatz von Katalysatoren können die Protolyse beschleunigen. Infolgedessen erhöht fortlaufende Erwärmung der Lösung von SMA den Tc-Wert. Die Erhöhung des Tc-Wertes kann in funktioneller Form gegenüber der Zeit, der Konzentration und der Temperatur ausgedrückt werden (Fig.1).

Nach der Protolyse wird dieser Lösung das Polyvinylazetat zugesetzt, und zwar entweder in fester Form oder ebenfalls als Lösung in Butanon, woraufhin die Vermischung erfolgt.

Wenn auch die Konzentration der Lösung nicht wesentlich ist, wird aus praktischen Gründen im allgemeinen eine Lösung mit etwa 20% Polymer-Gehalt hergestellt. Die angewendete Lösungstechnik ist von großer Bedeutung zur Erzielung einer optimalen Homogenisierung. Die Assoziation der beiden Polymerarten (a) und (b) im Lösungsmittel erlaubt, den Legierungseffekt in kurzer Zeit maximal und wirkungsvoll zu erzielen. Das Ausmaß der Assoziation (a)...(b) wurde durch partielle Hydrolyse (Protolyse) des Copolymers wie beschrieben erhöht.

Die feste homogene Polymerlegierung lässt sich dann durch einen Trocknungsprozeß erhalten, in welchem das Lösungsmittel in einem geschlossenen System bei Temperaturen zwischen 100 und 120°C (im allgemeinen 130 bis 160°C) verdampft (destilliert) wird.

Der Destillations- oder Trocknungsprozeß kann dadurch beschleunigt werden, daß man unter vermindertem Druck von beispielsweise 10 bis 500 mm/Hg arbeitet. Der Trocknungsprozeß muß in einem geschlossenen System aus folgenden Gründen durchgeführt werden:

030028/0602

A4

- 9 -

- 1) Rückgewinnung des Lösungsmittels.
- 2) Der Trocknungsprozeß sollte in einer Atmosphäre erfolgen, welche einen gewissen Feuchtigkeitsgrad enthält. Eine vollkommen "trockene" Umgebung sollte vermieden werden. Der Grund für diese Maßnahme ist darin zu sehen, daß man weiß, daß Copolymeren mit Anhydridgruppen, welche insgesamt oder teilweise hydriert oder hydrolysiert werden, durch Dehydrierung in die zyklische Anhydrid-Konfiguration zurückverwandelt werden (die Reaktion kehrte sich um). (In diesem Zusammenhang wird auf die Reaktionsgleichung 1 des anliegenden Formelblattes verwiesen.) Infolgedessen wird die Assoziation verringert und Phasentrennung kann erneut stattfinden. Der Trocknungsprozeß sollte daher unter sehr speziellen Bedingungen erfolgen. Überraschenderweise wurde festgestellt, daß unter bestimmten Bedingungen beim Trocknen nicht eine Feuchtigkeitsabnahme sondern vielmehr eine -zunahme erfolgt.
- 3) Der Trocknungsprozeß kann auch in der vorbeschriebenen Weise oder an sich mit der Hydrierung oder Hydrolyse-Reaktion kombiniert werden.

Eine Zunahme des Wassergehaltes findet während des Trocknungsprozesses statt, da Butanon bei  $80^{\circ}\text{C}$  siedet und Wasser bei  $100^{\circ}\text{C}$ . Es findet eine gewisse Fraktionierungswirkung statt.

Im Zusammenhang mit dem schnellen Temperaturanstieg während des Trocknungsprozesses setzt sogleich eine schnelle Umwandlung von Anhydridgruppen in COOH-Gruppen im geschlossenen System ein.

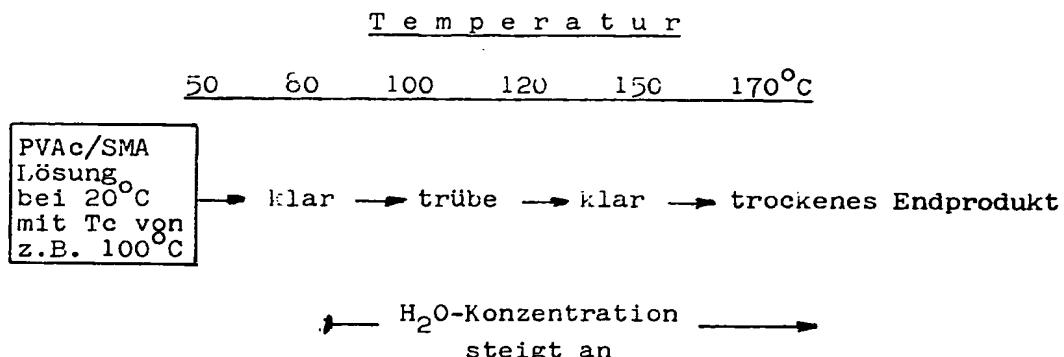
2949531

Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen

15

- 10 -

Die Relation zwischen der Temperatur und dem Zustand des Harzes nimmt im Trocknungsgerät den folgenden Verlauf:



Der Tc-Wert steigt infolge schneller Protolyse durch H<sub>2</sub>O auf über 100°C an.

4) Im Zusammenhang mit Punkt (3) ist es wichtig, daß alle Arten zugesetzter Substanzen mit reaktiven Funktionen wie beispielsweise Alkohole während des Trocknungsprozesses durch restliche Anhydridgruppen chemisch gebunden werden können. In diesem Zusammenhang ist auf die Reaktionsgleichung 2 auf anliegendem Formelblatt zu verweisen, gemäß welcher eine schnelle Protolyse-Reaktion im Gerät bei einer erhöhten Temperatur während des Trocknungsprozesses stattfindet, während ein Halb-Ester entsteht.

5) Man kann naturgemäß auch vor dem Trocknungsverfahren die verschiedensten Substanzen zusetzen, wie beispielsweise Weichmacher, Modifikatoren, Hilfsmittel, Füller, Pigmente und Farben, Schmiermittel biologisch aktive Substanzen usw.

030028/0602

2949531

Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen

16  
- 14 -

Die sich ergebenden Polymerlegierungen sind thermoplastisch, klar, besitzen ein spezifisches Gewicht von 1,2 bis 1,3 g/cm<sup>3</sup>, sie haben Erweichungs- und Verarbeitungstemperaturen zwischen 100 und 200°C, sie sind gegenüber aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Ölen und Fetten äußerst resistent, sie sind in niedrigeren Alkoholen und Ketonen löslich und sie sind in aromatischen Kohlenwasserstoffen quellfähig.

Die mechanischen Eigenschaften der erfundungsgemäßen polymeren Legierungen sind eine Funktion der Molekulargewichte der Komponenten und des gegenseitigen Verhältnisses a/b der beiden Polymere. So senken beispielsweise hohe PVAc-Gehalte der Elastizitätsmodul oder erhöhen die Dehnung beim Bruch (siehe Tabelle A). Der Elastizitätsmodul oder die Steifigkeit lässt sich durch Zusatz von Weichmachern und/oder anderen Modifikatoren weiter senken (siehe Tabelle B).

030028/0862

2949531

Andrejewski, Honke &amp; Partner, Patentanwälte in Essen

17  
- 12 -Tabelle A

Zugprüfung von Folienproben (Polymere Legierung von SMA und PVAc); Streifen (1,5 cm breit) in Längsrichtung der Proben.  
 Feste Länge 10 cm; Zuggeschwindigkeit 3 cm/min; Dicke ca. 0,1 mm.

Folien-Kompo- sition	Fließspannung kgf/cm <sup>2</sup>	Endspannung kgf/cm <sup>2</sup>	Elastizitäts- Modul kgf/cm <sup>2</sup>	Dehnung bei Bruch (%)			
a/b- SMA/PVAc	durch- schn.	S.A.*	durch- schn.	S.A.*	durch- schn.	S.A.*	durch- schn.
<u>Copolymer</u>							
<u>Nr. 10</u>							
10/90	138	9	113	8	7,000	2,000	250
20/80	211	8	139	5	11,000	1,200	90
30/70	425	15	410	80	17,000	2,500	6
40/60	-	-	467	4	15,000	3,000	2,3
<u>Copolymer</u>							
<u>Nr. 9</u>							
10/90	97,0	3,0	101	3	6,500	2,000	294
20/80	185	9	134,5	1,5	10,500	1,300	220
30/70	343	9	201	10	16,500	2,000	35
40/60	-	-	470	40	20,800	1,200	2,6

\* S.A. = Standard-Abweichung.

030028/0602

2949531

Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen

18

- 13 -

Tabelle B

Wirkung von Weichmachern; Polymer-Verhältnis ca. 1:1 (50/50);  
Weichmachergehalt ca. 30%.

Weichmacher- Code	Endspannung	Fließspannung	Elastizitäts- Modul	Dehnung bei Bruch
PPA	135	71	3000	220 %
SPA	133	152	5000	59 %
Polyäthylen- Vergleichs- material	150	120	2400	400 %

PPA = Pentaerythritol Diazetat-Dipropionat

SPA = Sorbitol Triazetat-Tripropionat.

Diese neue Art erfindungsgemäßer Polymerlegierungen lässt sich mit Hilfe der üblichen Verfahren verarbeiten, um aus Schmelzen extrudiert zu werden, und mit Hilfe der Geräte oder Verfahren, wie sie zum Gießen aus organischen Lösungsmitteln angewendet werden. Folien lassen sich gemäß an sich bekannter Folienblasverfahren herstellen. Extrudate und Granulate lassen sich durch herkömmliche standardmäßige Extrusionsverfahren herstellen.

Fasern können nach den üblichen Verfahren hergestellt werden, beispielsweise Monofilamente aus der Schmelze im Trockenspinn-

030028 / 0602

2949531

Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen

19

- 14 -

verfahren oder im Naßspinngverfahren auf Basis direkter Koagulierung aus organischen Lösungsmitteln in Wasser oder wässriger Lösungen.

Alle erfindungsgemäß neuen Kompositionen besitzen den Vorteil, daß sie aus der Schmelze entweder direkt oder in Kombination mit geeigneten Weichmachern extrudierbar sind. Geeignete Weichmacher werden hier als derartige Substanzen bezeichnet, welche in angemessenem Maße mit den polymeren Mischungen verträglich sind und kein unerwünschtes Exsudat ergeben, nicht zu unerwünschter Phasentrennung, unerwünschten Reaktionen und dgl. führen.

Das polymere Material ist dadurch gekennzeichnet, daß es hydrophobe und hydrophile Gruppen gleichzeitig enthält. Dies offenbart sich in einer typischen Eigenschaft dieser Arten von Polymerlegierungen, d.h. in ihrer Quellfähigkeit, insbesondere in Wasser (siehe Fig.3). Quellfähigkeit in polymeren Mischungen weist auf die Vermischung der polymeren Komponenten bei einer Molekülskala (= legieren) und auch auf eine starke Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Polymer-Spezies hin.

Die Polymerlegierung besitzt außerdem die Eigenschaften von Polyanhydridharzen. Das Vorhandensein der Anhydridgruppen bringt die Legierung dazu, selbst in fester Form reaktiv zu sein, sodaß chemische Sekundärreaktionen möglich sind.

Reaktionen sind beispielsweise mit Wasser, Alkoholen, Ammoniak, Aminen, Epoxy-Verbindungen und anderen möglich (in diesem Zusammenhang wird auf die Reaktionsgleichung 2 des anliegenden Formelblattes verwiesen). Sekundärreaktionen wurden ausgenutzt,

030028/0602

**2949531**

**Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen**

**20**

- 15 -

um die Verarbeitbarkeit der Legierung bei der Verarbeitung wie beispielsweise beim Extrudieren zu verbessern.

Einige Prozente Fettalkohol wie beispielsweise Stearylalkohol wurden der polymeren Lösung vor der Trocknung zugesetzt. Die gebildeten Stearyl-Ester wirken während der Verarbeitung als interne, sich nicht absondernde Schmiermittel.

Eindeutig sind sowohl in Bezug auf die chemischen wie auf die physikalischen Eigenschaften viele Abwandlungen in dieser Weise möglich (siehe Sekundärreaktionen).

Die hydrophilen sowie die hydrophoben Eigenschaften lassen sich auf diese Weise verbessern und verschlechtern.

Dies gilt ganz besonders für die Umwandlung mit Wasser. Die Polymerlegierungen sind in trockenem Zustand stabil. Dies trifft im allgemeinen auch dann zu, wenn Material unter normalen atmosphärischen Bedingungen bezüglich der Temperatur und der relativen Feuchtigkeit (50 bis 60%) gelagert wird.

Wenn die Polymerlegierungen längere Zeit hindurch sehr feuchter Luft ausgesetzt werden oder in direkten Kontakt mit Wasser gebracht werden, erfolgt eine allmähliche Umwandlung von der Anhydridgruppe zur freien Dicarboxylsäure-Konfiguration. Die Polarität (hydrophiler Charakter) steigt daher an, während der Modul (Brüchigkeit), gemessen in trockenem Zustande, gleichzeitig ansteigt. Infolge der Reaktion des Polyanhydrid mit mehrbasiger Säure oder Polyelektrolyt nimmt das Material die Eigenschaften

**050028/0802**

eines stabilen Hydrogels an. Das Ausmaß der Quellfähigkeit in Wasser ist eine Funktion des Ausmaßes der Ionisierung der Komposition der Polymerlegierung (Polymer-Verhältnis) und des pH-Wertes des wässrigen Mediums. Maximales Quellen findet beispielsweise bei einem pH-Wert von 6-8 und minimales Quellen bei einem pH-Wert von 2-3 (in Pufferlösung) statt. Diese Erscheinung ist reversibel und mit dem bekannten Verhalten von Proteinen wie beispielsweise Gelatine, Keratin und dgl. in Wasser vergleichbar.

Das Hydrogel besitzt dementsprechend die charakteristischen Eigenschaften eines Polyelektrolyts und kann auch beispielsweise in Hydrogel-Form als Ionentauscher wirken, indem beispielsweise mehrwertige Metallionen wie Ca, Cu, Zn und Cd gebunden werden. Die durch Hydrolyse aus der Polymerlegierung hergestellten Hydrogele und Xerogele sind infolge der ausgedehnten Wechselwirkung der Komponente (b) mit der hydrolysierten oder ionisierten Komponente (a) stabil.

Sehr schnelle Umwandlung der Polyanhydrid-Polymerlegierung in ein Hydrogel-Polyelektrolyt lässt sich durch starke Basen wie NaOH und KOH und insbesondere durch Ammoniak, Ammoniak in Wasser lösungen und organische Amine erzeugen. Vernetzung erfolgt in Reaktionen mit bi- oder polyfunktionalen Verbindungen wie beispielsweise Glykolen, Di- und Polyaminen usw. Das Ausmaß des Quellens der Hydrogele lässt sich infolgedessen durch Modifikation als Resultat von Reaktionen mit mono- und polyfunktionalen reaktiven Verbindungen variieren.

Die erfindungsgemäßen Polymerlegierungen können zur Herstellung von Kunststoffen mit einer Vielzahl von Eigenschaften dienen.

2949531

Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen

22

- 27 -

Das Material kann die Form von Granulaten, Fasern, Folien, Pulvern und andere haben, wie sie in der Verarbeitungstechnologie polymerer Stoffe bekannt sind. Besonders wichtig ist die Umwandlung durch Wasser in Substanzen mit Hydrogel-Eigenschaften (oder Polyelektrolyt-Eigenschaften).

Besonders wichtig ist die Verwendung von faserigem oder pulverförmigem Material in Form eines Polyelektrolyten oder eines Salzes zur Feuchtigkeitsabsorption. Möglich ist auch die Verwendung von in Sekundärreaktionen gebildeten Hydrogelen, die in herkömmlichen Verfahren als Ionentauscher verwendet werden.

Wie bereits erwähnt werden die polymeren Kompositionen in Gegenwart von Wasser zum Quellen gebracht, nachdem sie mit Ammoniak oder organischen und anorganischen Basen zur Reaktion gebracht wurden.

Infolgedessen eignen sich diese Polymerlegierungen insbesondere zur Herstellung von polymeren Kompositionen zur gleichmäßigen Freigabe aktiver Bestandteile, und zwar insbesondere unter der Wirkung von Wasser. Sowohl die Geschwindigkeit wie das Ausmaß des Quellens beeinflussen die Freigaberate der aktiven Bestandteile und erlauben daher eine gesteuerte Abgabe. Die Abgabegeschwindigkeit ist naturgemäß auch eine Funktion der Form und Abmessung der polymeren Mischungen (Granulat, Pulver, Folien, Fasern usw.). Bei den aktiven Substanzen kann es sich um Produkte wie Insektizide, Fungizide, Herbizide und ganz allgemein um Biocide, Feromone usw., Schutzmittel zur Kontrolle von Pestkrankheiten, Pflanzenkrankheiten oder des Angriffes auf Pflanzen durch

030028/0602

030028/0602

2949531

Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen

23

- 18 -

Insekten und/oder schädliche Organismen handeln. Eine weitere Möglichkeit besteht in der kontrollierten Abgabe pharmakologisch aktiver Substanzen.

Wenn die Polymerlegierungen in faseriger Form hergestellt werden, können sie nach der Sekundärreaktion durch Behandlung mit Ammoniak, Aminen, starken Basen usw. in Fasern mit großer Quellfähigkeit in Wasser oder hoher Feuchtigkeitsaufnahme umgewandelt werden.

Die fertigen wasserunlöslichen und in Wasser quellenden Fasern eignen sich für viele Zwecke. Diese Fasern können in erster Linie zur Herstellung von absorbierenden Schichten für sanitäre Produkte verwendet werden.

Die obige Anwendung kann in gleicher Weise in Form von Folien, Filmen, dünner Bahnen oder Streifen usw. bewerkstelligt werden. Die Quellfähigkeit oder Absorptionsfähigkeit ist im wesentlichen eine Funktion des gegenseitigen Verhältnisses der beiden Polymere in der polymeren Legierung. Hohe Konzentrationen der Komponente (a) erhöhen die Quellfähigkeit nach sekundärer Hydrolyse und/oder Ionisierung in Hydrogelstrukturen.

Während der Herstellung einer derartigen Polymerlegierung können auch Füllstoffe wie beispielsweise Ruß, Kreise, Fasern und dgl. zugesetzt werden.

Der Zusatz eines Schaumbildners oder Treibmittels während der Herstellung kann in gleicher Weise von Vorteil sein, um poröse Strukturen zu erhalten.

030028/0602

ORIGINAL INSPECTED

2949531

Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen

94

- 19 -

Die Erfindung umfaßt auch neue, bis zu hohen Temperaturen stabile und homogene Polymerlegierungen, welche aus einer Komponente (a) aus einem oder mehreren Polymeren mit hohem Molekulargewicht und einer Komponente (b) aus einem oder mehreren Polymeren mit hohem Molekulargewicht, welche mit Wasserstoff in Wechselwirkung treten können, hergestellt sind, wobei die Komponenten (a) und (b) durch Total- oder Teilprotolyse der Komponente (a) durch Wasserstoff-Bindungen verbunden sind.

Die neuen erfindungsgemäßen Polymerlegierungen enthalten als Komponente (a) ein oder mehrere Copolymeren mit hohem Molekulargewicht eines Alken-ungesättigten Monomers und Maleinsäureanhydrid sowie als Komponente (b) Polymere, welche Estergruppen enthalten.

Die Komponente (a) in der erfindungsgemäßen Polymerlegierung besteht gewöhnlich aus Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer, während die Komponente (b) gewöhnlich aus Polyvinylazetat, einem Zelluloseester, Polyacrylat oder Polymethacrylat besteht.

Außerdem kann die erfindungsgemäße Polymerlegierung eine zusätzliche Komponente und/oder einen Zusatzstoff enthalten. Beispiele zusätzlicher Komponenten, welche verwendet werden können, sind ein aktives Material wie beispielsweise Insektizide, Fungizide, Herbizide usw. oder eine reaktive Komponente zur Modifizierung der Polymerlegierung während ihrer Herstellung oder ein Schaumbildner oder Treibmittel. Als Zusatzstoff kann der Legierung ein Füller wie beispielsweise Ruß, Kreide, Fasern usw. zugesetzt werden.

030028/0602

ORIGINAL INSPECTED

25  
- 20 -

#### Beispiel I

Herstellung des Copolymers SMA in Methyläthylketon als Lösungsmittel (d.h. Lösungsmittelpolymerisation).

In einem Behälter mit einem Fassungsvermögen von etwa 50 l wurden nacheinander folgende Substanzen gemischt:

30 l (25 kg) Methyläthylketon (Butanon), 3120 g Styrol, 3000 g Maleinsäureanhydrid, 7,5 g Azo-bis-Isobutyronitril (Katalysator).

Der Behälter war mit einem Wärmemantel, einem Rührwerk, einem Thermometer und einer thermischen Sicherheitseinrichtung ausgerüstet. Die einzelnen Bestandteile wurden erwärmt, während sie fortlaufend umgerührt wurden, und sie wurden für eine bestimmte Zeit auf einer bestimmten Temperatur gehalten.

#### Beispiel eines Erwärmungsschemas:

Erwärmung auf 60°C, 1 h

Konstant bei 60°C, 2 h

Konstant bei 70°C, 1 h

Konstant bei 60°C 3 h

Gesamtpolymerisationszeit ca. 7 h

Viskosität ca. 450 cps

Feststoffgehalt ca. 20%

Kritische Absonderungstemperatur Tc = 41°C

(gemessen mit PVAc-Lösung; siehe Beispiel II und Fig.1).

Das Ausmaß der Polymerisation läßt sich durch Veränderung der Katalysatorkonzentration und der Reaktionstemperatur variieren.

Messungen der Grundviskosität erlauben die annähernde Bestimmung des Molekulargewichtes (J. of Applied Polymer Science 20: 1619, 1976).

Molekulargewicht allgemein,  $m = 10^4$  bis  $10^5$   
10 000 bis 100 000.

Das feste Polymer kann durch Verdampfung des Lösungsmittels oder durch Ausfällung in reichlich Methanol erhalten werden.

#### Beispiel II

Partielle Hydrolyse des Copolymers von Styrol und Maleinsäure-anhydrid gemäß Beispiel I in Lösung. Partielle Hydrolyse zur Erhöhung der kritischen Absonderungstemperatur  $T_c$ .

Die kritische Absonderungstemperatur  $T_c$  ist eine Phasenübergangstemperatur und wurde dadurch gemessen, daß annähernd gleiche Teile der Copolymerlösung von 20% in Butanon mit einer Polyvinylazetatlösung, PVAc, (M70, Hoechst), einer Zellulosetriazetat-lösung (Tenite I, Eastman Kodak), einer Zellulose-Azeto-Butyrat-lösung (Tenite II, Eastman Kodak) bzw. einem Polyäthylacrylat, PEtAcr (hergestellt im Laboratorium), jeweils zu 20% in Eutanon gemischt wurden. Bei dem  $T_c$ -Wert schlug diese Mischung plötzlich in die trübe Phase um, und zwar infolge einer Absonderung (vgl. Schmelzpunkt, Bestimmung des Siedepunktes).

2949531

Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen

97  
- 22 -

Nach Abschluß der Polymerisation von Styrol-Maleinsäureanhydrid gemäß Beispiel I wurden Proben der Polymerlösung 0,1, 0,5, 1 bzw. 2 Gew.-% Wasser unter kräftigen Röhren zugesetzt (Wassergehalt der gesamten Lösung betrug infolgedessen etwa 0,1, 0,5, 1 bzw. 2%). Diese Wasser enthaltenden Lösungen wurden etwa 20-30 h lang auf 75°C erwärmt. Während der Erwärmung wurde die kritische Absonderungstemperatur Tc für die Mischungen der Proben und die Polyvinylazetat-Lösung (PVAc) bestimmt. Die Geschwindigkeit der Protolyse und damit der Anstieg des Tc-Wertes ist eine Funktion der Reaktionstemperatur und der Wasserkonzentration. Fig.1 zeigt die Protolyse und damit den Anstieg des Tc-Wertes für die PVAc/SMA-Mischung als eine Funktion der Wasserkonzentration und der Protolysezeit bei 75°C. Die Temperaturabhängigkeit des Anstieges des Tc-Wertes wurde dadurch illustriert, daß für die PVAc/SMA-Mischung ein Tc-Wert von 100°C in Butanon festgestellt wurde, nachdem die SMA-Lösung 40 Tage lang mit 1% Wasser bei 20°C gelagert worden war, während eine SMA-Lösung mit 2% Wasser, welche auf 75°C erwärmt worden war, bereits nach 8 h einen Tc-Wert von 100°C geliefert hatte.

Zu unterschiedlichen Zeiten nach Erwärmung auf 75°C und infolgedessen zu unterschiedlichen Protolysezeiten wurden Proben der Copolymerlösung, welche 1 Gew.-% Wasser enthielt, jeweils mit Lösungen von 20% Zellulosetriazetat, Zelluloseazetat, Butyrat und Polyäthylacrylat gemischt und anschließend der Tc-Wert bestimmt. Fig.2 zeigt den Anstieg des Tc-Wertes als eine Funktion der Protolysezeit bei 75°C. In diesen Beispielen wurden alle Tc-Werte in Lösungen gemessen, welche gleiche Gewichtsteile der Polymer-Komponenten enthielten, welche die Polymerlegierung bilden.

030028/0602

**28**  
- 23 -

Beispiel III

Herstellung der Polymerlegierung (Mischungsverhältnis 30:70).

10 kg der 20%-igen Copolymer-Lösung von Beispiel I wurden mit 10 g Wasser bei etwa 75 bis 80°C etwa 16 h lang protolysiert. Der Tc-Wert war danach bis auf etwa 100 bis 110°C angestiegen. Mit dieser protolysierten Copolymer-Lösung wurden in einem Kessel mit einem Fassungsvermögen von 50 l nachstehende Substanzen vermischt:

19,6 kg Methyl-Äthylketon (MEK), 4,66 kg Polyvinylazetat (Mowilith-70 Handelsprodukt Hoechst). Bei dem PVAc (M70) handelt es sich um eine Suspension oder ein Perlpolymerisat von Joechst (Frankfurt BRD).

Das (feste) Polyvinylazetat wurde unter langsamen Rühren gelöst bis eine klare Lösung entstanden war.

Mischtemperatur ca. 15 bis 20°C;  
Gesamtlösung an Polymerlegierung 35,30 kg;  
Feststoffgehalt 20%;  
Mischungsverhältnis SMA/PVAc = 30:70.

Der Mischvorgang läßt sich naturgemäß mit bestimmten Polyvinylazetat-Lösungen in MEK durchführen. Vorgelöstes PVAc hat den industriellen Vorteil, daß es sich mit copolymeren Lösungen schnell mischen läßt.

29  
- 24 -

Naturgemäß lassen sich alle gewünschten polymeren Proportionen entsprechend dem Beispiel III schnell erhalten.

Der Trocknungsprozeß:

Ca. 1000 kg der Polymerlegierung aus Beispiel III wurden mit Hilfe eines Industrietrockners (Luwa Filmtruder) getrocknet. Vorher wurden ca. 2 kg Stearylalkohol (internes, nicht-exsudierendes Schmiermittel;  $C_{18}H_{37}OH$ ) in diese Lösung eingerührt, um die Verarbeitbarkeit der festen Legierung während des Verarbeitungsprozesses zu verbessern.

Naturgemäß können auch andere ähnliche oder gleichartige Trockner ebenso gut verwendet werden.

Vor dem Trocknen können die verschiedensten Substanzen erforderlichenfalls der Lösung der Polymerlegierung zugesetzt werden, wie beispielsweise Weichmacher, Schmiermittel, Stabilisatoren, Modifiziermittel, biologisch aktive Substanzen, Farbstoffe und Pigmente, Füllstoffe usw. Im Beispiel IV ist beispielsweise ein Fettalkohol, und zwar Stearylalkohol (ein Schmiermittel) zugesetzt, um die Extrusionseigenschaften der trockenen Polymerlegierung zu verbessern.

#### Beispiel IV

Unter Verwendung des im Beispiel III erwähnten Luwa Filmtruders wurden nachstehende Trocknungstests durchgeführt:

30  
- 25 -

Test Nr.	Eingabe kg/h	Wandtemp. °C	Vakuum mm Hg	Ausbeute an fester Polymer- legierung kg/h	Aussehen der Polymer- legierung
1	70	ca. 160	300	17	trübe
2	60	ca. 160	400	14	leicht trübe
3	60	ca. 180	400	15	klar
4	50	ca. 180	500	12	klar
5	75	ca. 180	200	18	leicht trübe

Der Feststoffgehalt des Extrudates betrug etwa 98%. Der ursprüngliche Tc-Wert betrug etwa 100°C.

Zu etwa 1000 kg der Harzmischung vom Beispiel III wurde zusätzlich 1% Wasser zugesetzt, anschließend 2 h lang gerührt und auf 70 bis 80°C erhitzt. Als Resultat ergab sich ein Anstieg der kritischen Temperatur Tc auf über 140°C.

Test Nr.	Eingabe kg/h	Wandtemp. °C	Vakuum mm Hg	Ausbeute an fester Polymer- legierung kg/h	Aussehen der Polymer- legierung
6 (Optimum)	75	ca. 160	300	16	klar
7 (zu weit) (Tc sinkt wieder ab)	60	ca. 190	200	15	leicht trübe (Trocknung zu weit geführt)

Diese Beispiele zeigen deutlich, daß die klare homogene Polymerlegierung nur unter spezifischen Bedingungen erzielbar ist.

Beispiel V

Ausgehend von der Lösung der Polymerlegierung aus Beispiel III wurden Trocknungsversuche auch mit einem geschlossenen Walzentrockner durchgeführt, der im Laboratorium der Anmelderin entwickelt wurde und dessen Fassungsvermögen wesentlich kleiner war. Horizontalaufstellung; zwei Walzen mit Schnecke.

Eingabe ca. 7 kg/h (20%-ige Lösung);  
Wandungstemperatur 140 bis 150°C;  
Vakuum 300 bis 400 mm Hg;  
Ausbeute an Polymerlegierung ca. 1,5 kg/h;  
Aussehen leicht trübe.

Die sich ergebende Polymerlegierung war ein fortlaufendes Extrudat mit einem Feststoffgehalt von etwa 98 bis 99%. Der restliche Feuchtigkeitsgehalt betrug 0,5 bis 1%. Das Extrudat konnte unmittelbar nach Abkühlung granuliert werden.

Beispiel VI

Test mit einer Lösung aus Polymerlegierung mit einem Tc-Wert von 80°C.

Der Trockner aus dem Beispiel V wurde mit einer Polymerlegierungslösung beschickt, welche aus der Copolymerlösung gemäß Beispiel I

2949531

Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen

32  
- 27 -

und M70-Polyvinylazetat im Verhältnis von 30:70 hergestellt worden war. Die Trocknung erfolgte unter den Testbedingungen 5 im Beispiel IV. Das Extrudat war nunmehr vollkommen weiß, undurchsichtig und hatte heterogene Zusammensetzung (Phasenabsonderung oder Phasentrennung der polymeren Komponenten). Im Gegensatz zu klaren Extrudaten quollen die Extrudate gemäß Beispiel VI nicht.

Beispiel VII

Test zur Demonstrierung der Zunahme des Tc-Wertes während der Trocknung (homogenes und klares Endprodukt).

Der copolymeren Lösung vom Beispiel I wurden 2% Wasser zugesetzt (Prozentgehalt der Gesamtsubstanz), und die Mischung wurde 8 h lang auf etwa 80°C erwärmt. Der Tc-Wert betrug nun etwa 90°C. Anschließend erfolgte die Vermischung mit Polyvinylazetat und Methyläthylketon. Dabei betrug das Verhältnis der Polymere 50:50.

Die Trocknung in dem Apparat gemäß Beispiel V wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Eingabe 5 kg/h;  
Temperatur 150°C;  
Vakuum 400 mm;  
Ausbeute 1 kg/h;  
Aussehen farölos bis leicht gelb, klar.

2949531

Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen

33  
- 26 -

Beispiel VIII

Eigenschaften der festen Polymerlegierung, hergestellt nach Beispiel III:

Dichte 1,2 bis 1,3 g/cm<sup>3</sup>.

Elastizitätsmodul, abhängig vom Feuchtigkeitsgehalt und vom Mischungsverhältnis 2 000 bis 10 000 kgf/cm<sup>2</sup> (viskos bis hart).

Das Granulat kann in standardmäßigen Entgasungsextrudern (Doppelschnecke) hergestellt werden, wodurch der restliche Feuchtigkeits- oder Lösungsmittelgehalt sogar noch weiter reduziert werden konnte.

Thermische Stabilität 1 bis 2 h bei 150°C;  
Leichte Zunahme der Viskosität 1 h bei 190°C;  
Geringe Vernetzung; Farbe bleibt leicht gelb;  
Feuchtigkeitsabsorption bei hoher Feuchtigkeit (100% relative Feuchtigkeit): etwa 5% bei einer 30/70 Polymerlegierung.  
In kochendem Wasser nach 1 h etwa 10%.

Unter normalen Bedingungen ist das Material stabil und dauernd thermoplastisch.

Beispiel IX

Herstellung von Flaschen (aus Polymerlegierung plus Weichmacher).

030028/0602

2949531

Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen

34  
- 29 -

Eine Lösung von Polymerlegierung wurde entsprechend dem beschriebenen Verfahren aus 50/50 SMA/PVAc-Polymer (1:1) hergestellt. Der Tc-Wert der polymeren Legierungslösung überstieg 120°C. Etwa 10% (bezogen auf Trockensubstanzgehalt) von Glyzerintriazetat wurden vor der Austrocknung zugesetzt. Im Anschluß an die Trocknung entsprechend dem im Beispiel V beschriebenen Prozeß wurde ein Granulat erhalten, mit welchem entsprechend einem an sich bekannten Verfahren Haftfolien hergestellt wurden.

Eigenschaften der Folie:

Dicke der Folie 50 bis 60 µ; klar; Elastizitätsmodul 2000 bis 3000 kgf/cm<sup>2</sup>; Dehnung 20 bis 250%; Endspannung etwa 100 kgf/cm<sup>2</sup>.

Die Elastizität der Folien aus Polymerlegierung ist weitgehend eine Funktion des Feuchtigkeitsgehaltes des Materials und/oder der Umgebung. Die Empfindlichkeit auf Feuchtigkeit läßt sich durch die beschriebenen Verfahren aufgrund der Art der Weichmacher, Modifikatoren usw. steuern.

Beispiel X

Wie im Beispiel IX, Verhältnis der Polymere 50:70. Weichmacher 5% von Dibutylphthalat (auf Polymer-Basis).

Beispiel XI

Faserherstellung (Nässpinnmethode).

030028 / 0602

2949531

Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen

35  
- 30 -

Eine Lösung von Polymerlegierung wurde in Butanon hergestellt; der Feststoffgehalt der Lösung betrug annähernd 40%; Viskosität der Lösung betrug 35 000 bis 40 000 cps.

Mit an sich bekannten Techniken und Verfahren wurde die Polymerlegierungslösung als Spinnflüssigkeit in nassem Zustande in Wasser als Koagulationsbad mit etwa 20°C versponnen.

Die Spinndüse hatte 15 Löcher mit einem Durchmesser von 0,05 mm. Die herausgepreßte Lösung bildete Fasern in Form von Monofilamenten, welche fortlaufend aufgewunden werden konnten.

Der sich ergebende Strang hatte etwa 5 bis 8 dtex (g/10 COO m) nach Konditionierung auf 65% R.H. (relative Feuchtigkeit) und der Feuchtigkeitsgehalt betrug 2 bis 3% bei 20°C (dtex ist ein Maß für die Filament-Dicke).

#### Beispiel XII

##### Schmelzspinn-Test.

Aus dem im Beispiel VII erhaltenen Granulat wurde eine faserige Polymerlegierung durch bekannte Schmelzspinn-Verfahren in einem geeigneten bekannten Apparat hergestellt. Die Fasern können durch Nachbehandlung mit Ammoniak oder organischen Aminen ionisiert werden sodaß sie elektrolytische Eigenschaften erhalten, wodurch eine starke Wasserabsorption erzielt wurde, und zwar in Abhängigkeit von dem Verhältnis der Polymere.

030028/0602

2949531

Andrejewski, Honke & Partner, Patentanwälte in Essen

36

- 31 -

Die Quellfähigkeit ( $\Delta V$ ) kann 10-100 g Wasser/g Polymerlegierung in entionisiertem Wasser betragen.

In der Polyelektrolyt-Form (in Form von Polyionen) haben die Fasern die Eigenschaften von Ionentauschern.

#### Beispiel XIII

Zu 20% der polymeren Legierungslösung in Butanon gemäß Beispiel III wurden zugesetzt:

10% Chlorfenvinphos (Birlane Konzentrat, Shell) Insektizid, im Verhältnis zum festen Polymergehalt, woraufhin die Trocknung unter den im Beispiel IV, Test Nr.3 beschriebenen Bedingungen durchgeführt wurde. Als Resultat ergaben sich 1,6 kg trockenes Extrudat, welches anschließend granuliert wurde. Ein Teil der Körner wurden zu Pulver gemahlen. Die Körner wurden ebenso wie das Pulver als Kontrollwirkstoff verwendet wie beispielsweise als Bodeninsektizid. Die Freigaberate der aktiven Substanz lässt sich durch partielle oder vollständige Ionisierung der Polymerlegierung beispielsweise durch Wasser, Ammoniak, Basen oder andere protolytische Substanzen regeln. Daneben kann man die Freigaberate auch durch Einstellung der Oberfläche (Pulver und Körner) regeln.

Wie die Beispiele V und VI ebenso wie die Beispiele II, III, IV und VII zeigen, ist eine homogene Vermischung (infolge dessen legieren) nur möglich, wenn der Trocknungsprozeß bei Temperaturen unter der kritischen Absonderungstemperatur  $T_c$  der polymeren

030028/0662

Mischung durchgeführt wurde. Die Homogenität der festen Mischung kann durch Umwandlung der Mischung in ein Hydrogel durch Ionisierung in Wasser mit einem pH-Wert von 7,0-7,5 bestimmt werden. In homogenen Mischungen gibt es kein Quellen.

#### Beispiel XIV

##### Herstellung von Hydrogel.

- a) Polylegierungsmaterial, welches nach Beispiel IV (Nr. 3, 4 oder 6) hergestellt wurde, lässt sich durch verdünnte (1% Ammoniak) oder andere Basen in ein festes Hydrogel umwandeln. Beispiel: etwa 4 g eines Extrudates (Blättchen ca. 4 x 2 x 0,5 cm) wurden 24 h lang in 1%-ige Ammoniaklösung eingelegt. Vorläufiges Quellen für etwa 24 h. Der Quellvorgang wurde dann in neutralem Wasser fortgesetzt. Das Wasser wurde wieder aufgefüllt, bis die maximale Quellung erreicht wurde (End-pH-Wert = 7,0 bis 7,5).

Stabiles Hydrogel, maximales Quellen in neutralem Wasser stieg auf etwa das 25 bis 30-fache des ursprünglichen Trockengewichtes; der Wassergehalt des Hydrogels betrug etwa 96 bis 97%. (30:70 Polymerlegierung.)

- c) Polylegierungsmaterial wurde wie folge hergestellt:

Lösungen in Butanon von Polyvinylazetat, PVAc, (M70, Hoechst), Zellulosetriazetat (Tenite I, Eastman Kodak), Zellulose Azeto-Butyrat (Tenite II, Eastman Kodak), Polyäthylacrylat, PEtAcr

(im Laboratorium synthetisch hergestellt) und Polymethyl-Methacrylat, PMMA, (Plexiglas, Röhm/Haas und Lucite, Dupont), Komponente (b) (Gesamtmenge etwa 20%) wurden mit SMA-Copolymer-Lösungen in Butanon (a) entsprechend Beispiel I gemischt, welche jeweils teilweise auf Tc-Werte über 100°C protolysiert worden waren. In Fig.3 ist die protolysierte Verbindung mit  $SMA^p$  ( $p =$  protolysiert) angegeben. Die festen Polymerlegierungen wurden durch Trocknung der jeweiligen polymeren Mischungslösungen bei etwa 70 bis 80°C hergestellt. Alle festen Proben waren klar; keine Absonderung hatte stattgefunden. Aus diesen festen Polymerlegierungsproben (Filme etwa 1,5 mm dick) wurden durch die im Beispiel XIV a) beschriebene Technik Hydrogele hergestellt. Das Gleichgewicht der Wasseraufnahme oder das Quellmaß ( $\Delta V$ ) in Wasser mit einem pH-Wert von etwa 7,0-7,5 wurde als Funktion des Komponenten-Verhältnisses (a/b) gemessen. Die Resultate zeigt Fig.3.

Die Volumenzunahme ( $\Delta V$ ) ist ebensogut eine Funktion des a/b-Verhältnisses wie der gesamten Molekularstruktur, d.h. der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Komponente (b). Es ist eindeutig bewiesen, daß die Hydrophilität, d.h. die Feuchtigkeitsaufnahmefähigkeit der verschiedenen Polymerlegierungen dadurch eingestellt (reguliert) werden kann, daß die Komponente (a) in einer größeren oder kleineren Menge der Polymerlegierung beigemischt wird.